

46-  
66-  
  
This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

DIALOG(R) File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007581666

WPI Acc No: 1988-215598/198831

Efficient mass prodn. of high bulk density detergent compsn. - by spraying slurry detergent compsn. contg. anionic surfactants, zeolite and carbonate, etc.

Patent Assignee: LION CORP (LIOY )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63150392	A	19880623	JP 86298455	A	19861215	198831 B
JP 96016235	B2	19960221	JP 86298455	A	19861215	199612

Priority Applications (No Type Date): JP 86298455 A 19861215

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63150392	A	7			
JP 96016235	B2	6	C11D-011/00	Based on patent JP 63150392	

→ Abstract (Basic): [JP 63150392 A]

In prodn. of high-bulk-density detergent compsns., a slurry of an original detergent compsn. contg. 30-45 wt. % of anionic surfactants and 45-65 wt. % of detergent builder consisting of zeolite and a carbonate, is sprayed to obtain a spray-dried prod. The dry prod. and a nonionic surfactant with an anionic/nonionic wt. ratio of (20/a) to (3/1) are mixed and kneaded uniformly under a strong shear. The mixt. is multi-stage-grinded by feeding to cutter mills with a screen-classifying function arranged in decreasing order of the screen hole dia.

Pref. anionic surfactants include alpha-olefin sulphonates, polyoxyethylene alkyl ether sulphates, soaps, etc. Pref. nonionic surfactants include ethylene oxide-addn. type nonionic surfactants of 8-18C prim. and sec. alcohols with an average addn. mol. no. of ethylene oxide of 8-30, etc.

USE/ADVANTAGE - The prepn. gives a high-bulk density (e.g., 0.75-0.81 g/cc) compsn. with good solubility in cold water, a shape close to the sphere, good powder characteristics and a good appearance in large quantities with a high yield.

0/0

Derwent Class: D25

International Patent Class (Main): C11D-011/00

International Patent Class (Additional): C11D-003/60; C11D-003-10; C11D-003-12

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-150392

⑯ Int.CI.

C 11 D 3/60  
11/00  
//(C 11 D 3/60  
3:10  
3:12)

識別記号

厅内整理番号

7144-4H  
7144-4H

⑯ 公開 昭和63年(1988)6月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称 高嵩密度洗剤組成物の製造方法

⑯ 特願 昭61-298455

⑯ 出願 昭61(1986)12月15日

⑯ 発明者 永合一雄 千葉県千葉市高洲2-2-9-305  
⑯ 発明者 福留信一 千葉県千葉市幸町2-13-7-303  
⑯ 発明者 田井雄二 埼玉県朝霞市栄町3-4-27-914  
⑯ 発明者 中村昌允 千葉県千葉市畠町477-10  
⑯ 出願人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号  
⑯ 代理人 弁理士臼村文男 外1名

明細書

方法に関する。

1. 発明の名称

高嵩密度洗剤組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. アニオン界面活性剤30~45重量%と、ゼオライトおよび炭酸塩からなる洗剤用ビルダー45~55重量%を含む洗剤原料組成物のスラリーを噴霧乾燥して得た乾燥物とノニオン界面活性剤とを、アニオン界面活性剤/ノニオン界面活性剤=20/1~3/1(重量比)の範囲で、強力な剪断力の下で均一に混合・捏和し、ついで、該捏和物をスクリーン分級機能を有したカッターミル型の破碎機を用い、スクリーン穴径の大きい破碎機から小さい破碎機へ順次供給して多段破碎することを特徴とする高嵩密度洗剤組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、溶解性に優れた高嵩密度洗剤組成物を、高収率で、かつ、工業的に大量生産する

従来技術

現在市販されている衣料用洗剤としては、噴霧乾燥品が主流を占めている。この洗剤は、噴霧乾燥法により平均粒径200~800μm程度のビーズ状中空粒子とされており、高嵩密が0.3g/cc程度と低くなる。しかし、噴霧乾燥洗剤は、輸送コストがかさむ上に、保管・陳列にもかなりのスペースが必要であり、さらに一般家庭においても置き場所に困ったり、計量しにくいという問題があった。

これに対し、従来の噴霧乾燥洗剤の欠点を解消し、簡略化することにより少ない洗剤使用量で洗浄が可能な高嵩密度粒状洗剤の組成や製造方法が提案されている(特開昭60-72998号公報、同60-72999号公報、同60-96698号公報、同61-69899号公報、同61-76597号公報)。

特開昭61-69899号公報には、噴霧乾燥物を圧縮成形後、表面改質剤の存在下で破碎造粒処理して高嵩密度粒状洗剤を製造することが提案

されている。

しかし、この方法で得られる粒状洗剤では冷水への溶解性が劣り、製造時および製品の発塵性が著しく商品価値が劣るという問題があった。

また、特開昭51-67302号公報には、噴霧乾燥物をマルメライザーで後処理し、密度を増大させることが提案されている。しかし、この洗剤組成物は溶解性が劣り、かつ、界面活性剤含有量が低く(25%以下)、消費者のメリットが乏しい。一方、界面活性剤の含有量を増加させた場合には、流動性が劣り、装置への付着が生じて工業的製造方法として好ましくない。

#### 発明の目的

本発明は、溶解性が改善され、外観および粉体物性が優れた高密度洗剤を、高収率で、工業的に製造する方法を提供するものである。

#### 発明の構成

本発明の高密度洗剤組成物の製造方法は、アニオン界面活性剤30~45重量%と、ゼオライトおよび炭酸塩からなる洗剤用ビルダー45~65

オレフィンスルホン酸塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、石けんなどが好適に用いられ、塩としてはナトリウム塩、カリウム塩等である。

アニオン界面活性剤、ゼオライト、炭酸塩の他に、任意成分として重炭酸塩、蛍光剤、色素、硫酸塩、亞硫酸塩などを用いることができる。珪酸塩は、経日による溶解性劣化原因となるため、使用しないか、使用量を抑えることが望ましい。

噴霧乾燥は、常法により行なうことができ、上記洗剤成分100重量部に対して50~100重量部の水を含む洗剤スラリーを、向流式噴霧乾燥塔で乾燥することにより行なわれる。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩は、スラリーの調整の際に、NaOHまたはKOHを用いて配合槽中で直接に直鎖アルキルベンゼンスルホン酸を中和することが望ましい。

得られる噴霧乾燥の水分は、上記洗剤成分100重量部に対して10重量部以下とすることが、

重量%を含む洗剤原料組成物のスラリーを噴霧乾燥して得た乾燥物とノニオン界面活性剤とを、アニオン界面活性剤/ノニオン界面活性剤=20/1~3/1(重量比)の範囲で強力な剪断力の下で均一に混合・捏和し、ついで、該捏和物をスクリーン分級機能を有したカッターミル型の破砕機を用い、スクリーン穴径の大きい破砕機から小さい破砕機へ順次供給して多段破砕することを特徴とする。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明では、まずアニオン界面活性剤30~45重量%、好ましくは35~40重量%と、ゼオライトおよび炭酸塩からなる洗剤用ビルダー45~65重量%、好ましくは50~60重量%とを含む噴霧乾燥物を用意する。

アニオン界面活性剤の量が30重量%未満になると、活性剤量が少なくなるので複雑タイプである高密度洗剤としての長所がなくなり、また、45重量%を超えると製造が困難となる。

アニオン界面活性剤としては、例えば、 $\alpha$ -

後工程でのハンドリングを考慮した粉体物性の面から好ましい。

ついで、噴霧乾燥物とノニオン界面活性剤とを均一に混合・捏和して捏和物とする。

ノニオン界面活性剤としては、次のものが好適に用いられる。

(1)：平均炭素数8~18の一級または二級アルコールにエチレンオキサイド(EO)を平均8~30モル付加させたEO付加型ノニオン界面活性剤。

(2)：平均炭素数8~18の一級または二級アルコールにEOを平均8~20モルおよびブロビレンオキサイド(PO)を平均3~15モル付加させたEO-PO付加型ノニオン界面活性剤。

EO付加型ノニオン界面活性剤は、そのEO付加モル数が8に満たないと溶解性向上効果に乏しく、一方、30モルを超えると捏和が困難となり、製造上好ましくない。EO-PO付加型ノニオン界面活性剤についても同様であり、EOやPOの付加

モル数が少なすぎると製造上の不都合が生じる。EO付加型ノニオン界面活性剤の好ましい、EO付加モル数は10~20であり、また、EO-PO付加型ではEO=8~15、PO=5~15の付加モル数のものが好ましい。

さらに、(b)ノニオン界面活性剤は、噴霧乾燥物中の(a)アニオン界面活性剤に対して、(a)/(b)=20/1~3/1、好ましくは10/1~4/1の割合で配合することが必要である。この値が20/1未満では溶解性向上効果が乏しく、一方、3/1を超えると起泡力が低下して好ましくなく、また、製造も困難となる。

ノニオン界面活性剤による溶解性改善効果を十分に発揮させるためには、噴霧乾燥物中のアニオン界面活性剤と微視的に均一混合することが必要である。そこで、噴霧乾燥物とノニオン界面活性剤とは、強力な剪断力のもとで均一に混合・捏和される。この混合・捏和はニーダにより行なうことができ、連続ニーダが好適である。特に、後段の破碎工程において、破碎機へ

の破碎機から小さい穴径のものに順次供給し、目的粒径の造粒物となるまで多段破碎することにより、破碎機投入前後の平均粒子径比が小さくなり、過度な破碎を受けず、微粉量が減少して収率が向上する。

また、過度な破碎を受けないことと、破碎室内での円心効果(整粒)を多く受けることが相まって、シャープな粒度分布をもち、偏平粒子や針状粒子がほとんどない形状の改善された破碎造粒物が得られ、商品価値の高い高密度洗剤の造粒方法として工業的に有効な方法である。

さらに、多段破碎造粒に用いるのと同じ数の破碎機を従来技術の一段破碎方法として並列に並べた場合と比較して、破碎能力を向上させることができる。この場合に各段の破碎機において、破碎機の出入口での平均粒子径比を適切な値に設定し、必要な破碎の程度(小粒化)量を各段に割り振ることにより、破碎能力をよりいっそう効果的に改善することができる。

捏和はカッターミルによる破碎に先立って、

の負荷を軽減するためには捏和物をペレット化して供給することが好ましいことから、均一捏和とペレット化との両機能を具えたニーダーが好ましく、例えば、栗本鉄工所㈱から、KRCニーダーとして市販されている。

通常の押出機は、圧力はかかるものの均一混合という点では不十分であり、十分な溶解性改善効果が得られない。

また、この混合捏和工程において、噴霧乾燥物およびノニオン界面活性剤の他に、さらに前述した任意成分を添加することもできる。なお、ノニオン界面活性剤は熱安定性が劣るため、洗剤スラリーに配合して噴霧乾燥することは不適当であり、捏和工程において添加することが好適である。

得られた捏和物は、スクリーン分級機能を有したカッターミル型の破碎機を用い、スクリーン穴径の大きい破碎機から小さい破碎機へ順次供給して多段破碎される。

スクリーン穴径の大きいカッターミルタイプ

前述の連続ニーダーや押出し成形等によりペレットにすることが適当である。ペレットの径は2~10mmが好適であり、好ましくは4~7mmである。ペレット径が小さくなりすぎると、押出し圧力の上昇により押出し機に取付けられたダイスの変形等のトラブルの原因となる。一方、ペレット径が大きすぎると、破碎機への負荷が増大する。また、ペレットの長さは、ペレット切断用ナイフへの付着や破碎機への負荷を考慮すると、5~30mmが適当であり、好ましくは5~15mmである。

ペレットは、分級スクリーンを有したカッターミルタイプの破碎機で多段に破碎されて、破碎造粒される。

最終破碎造粒物の平均粒径は300~1500μmが良好で、好ましくは500~1000μmである。粒径が大きいと洗濯中の溶解性が遅くなり、布付着、洗浄力低下の問題が生じ、逆に小さいと微の増加による発塵量の増大と破碎収率の低下につながる。

カッターミルタイプの破碎機としては、多段の回転破碎刀を有し、360°解放スクリーンを通して破碎物が排出されるものであり、例えば、ニュースピードミル(岡田精工機)として市販されている。スクリーンの開口径を調整することにより任意の上級粒径を設定することができる。

スクリーンは、金網タイプ、ヘリンボンタイプ、パンチングメタルタイプなど特に限定されないが、スクリーン強度、破碎物の形状を考慮すると、パンチングメタルが好ましい。

高嵩密度洗剤の多段破碎における破碎能力は、破碎機が直列に接続されるため、大能力で且つ各段共通となるようにすることが好ましい。これを実現するためには、スクリーン穴径の選定により得られる破碎機入口、出口の平均粒子径の比に最適な値があることが見出された。

$d_{p1} > 5000 \mu m$	$: d_{p1}/d_{p2} = 1.1 \sim 6$
$5000 \mu m > d_{p1} > 2000 \mu m$	$: d_{p1}/d_{p2} = 1.1 \sim 3$
$2000 \mu m > d_{p1} > 1000 \mu m$	$: d_{p1}/d_{p2} = 1.1 \sim 1.5$
$d_{p1} < 1000 \mu m$	$: d_{p1}/d_{p2} = 1.1 \sim 1.3$

$d_{p1}$  : 破碎機に投入される粒子の平均粒子径  
 $d_{p2}$  : 破碎機から排出される粒子の平均粒子径

好ましい。破碎助剤は一般に粉砂助剤(grinding aid)として知られており、粉砂機中に少量添加することにより、粉砂能力の低減、粉砂粒度の改善、粉砂製品の性状の改善などの作用を有する。

破碎助剤の粒度は $50 \mu m$ 以下が好適であり、好ましくは $20 \mu m$ 以下である。また、添加量は破碎量に対して $0.5 \sim 10$ 重量%が好適である。破碎助剤の種類としては、ステアリン酸塩、A型ゼオライト等のアルミノ珪酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、二酸化珪素、二酸化チタン、微粉砕された炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムが好ましい。これらの破碎助剤が破碎物表面に付着し、破碎物の表面活性を低下させることにより、破碎機への付着防止およびこれに伴なう破碎能力の低減や、破碎物の流動性改善が図られる。

助剤の添加方法としては、予め破碎前に混合する方法と、多段破碎の1段目に必要量の全量を一括添加する方法と、各段毎に分割添加する

破碎処理開始時の平均粒子径と所望する破碎粒径の平均粒子径とが設定されると、これに従っておのずと破碎度数が決定される。そのとき、スクリーン穴径と得られる破碎物の平均粒子径との関係を予め実験で求めておけば、さらに効果的である。

また、上記関係からも判るように、大きい粒子径では粉体表面積が小さく破碎機にかかる負荷も小さいので、入口-出口での平均粒子径の比が広くとれる。そこで、多段破碎に際しては、上段の破碎機で可能な限り破碎粒径を小さくすることが望ましい。

多段破碎に際しては、各段毎の破碎機の排出口に篩を設け、所望粒度の破碎物のみを次段の破碎機に供給することもできるが、篩の目詰まり、系の複雑化、搭付面積の増加の点で不利である。そこで、1段目の破碎機からの排出物(破碎物)をそのまま2段目(さらには順次3段目以降)の破碎機に供給する直結型が好ましい。

破碎に際しては、破碎助剤を添加することが

方法とがある。いずれを選定するも任意であるが、助剤効果および経済性の点で一括添加が望ましい。さらに、破碎機同士を直結し、各段間を密閉することにより(密閉直結型)、助剤の損失が少なくなり、少量の助剤添加量で効果的に作用させることができる。

破碎然により破碎物が軟化して破碎機に付着することを防止するために、破碎機内へ冷風を導入することが望ましい。冷風温度は $10 \sim 25^\circ C$ が適当であり、好ましくは $15 \sim 20^\circ C$ である。また、冷風量は $0.1 \sim 5 m^3 / kg$ (破碎物)が適当である。冷風量が多すぎると、破碎物の温度が著しく低下し破碎物が硬く脆くなるため、過粉砕となり微粉增加および形状劣化の原因となる。

冷風の導入方法としては、1段目への必要量の一括導入、各段への分割導入のいずれでもよい。また、破碎機より排出された冷風は、粉体と分離した後にリサイクルすることが経済性から見て得策である。

得られた破碎造粒粒子はさらに一体特性を改

着するために、水不溶性 体でコーティングしてもよい。

#### 発明の効果

本発明に従うと、冷水への溶解性が良好でかつ、製品形状が球に近く、粉体物性および外観に優れた高密度の粒状洗剤を、高収率で大量生産できるので、工業的な製造方法として好適である。

#### 実施例

下記組成物を、スラリー水分が45%になるように調整した後、向流式噴霧乾燥塔を用い水分5%まで乾燥した。使用した熱風の温度は380°Cであった。

C <sub>18-19</sub> α-オレフィンスルホン酸Na	12重量部
直鎖アルキル(C <sub>18-19</sub> )ベンゼンスルホン酸Na	8重量部
直鎖アルキル(C <sub>18-19</sub> )ベンゼンスルホン酸K	16重量部
ゼオライト	26重量部
炭酸ナトリウム	15重量部
炭酸カリウム	15重量部
亞硫酸ナトリウム	3重量部
散光剤、その他	5重量部

得られた噴霧乾燥物は、平均粒径350μm、密度0.35g/cm<sup>3</sup>、安息角45°と流动性も良好である。

得られたペレットを、2倍量(重量比)の15°Cの冷却空気とともに、破碎機(スピードミルND-10型、岡田精工機)へと導入した。このとき、同時に粉碎助剤として、平均粒径1μm(一次粒径)のゼオライト(水分15%)を、ペレット100重量部に対して4重量部添加した。

破碎機は、長さ15cmのカッターをクロス4段で有しており、3000rpmで回転し、スクリーンは360°パンチングメタルからなっている。この破碎機を連続で3段接続し、第1段の破碎機からの排出物(破碎物)を第2段の破碎機に、ついで同様に第3段の破碎機に供給して多段(3段)破碎した。パンチングメタルの穴径を、1段目: 3.5mm<sup>φ</sup>、2段目: 2mm<sup>φ</sup>、3段目: 1.5mm<sup>φ</sup>とした。

破碎機を3段通過した粒子を冷却空気から分離して製品(高密度洗剤)とした。

洗剤組成、製造性および製品性状を表-1に示した。

#### 比較例1

あった。

ついで、上記噴霧乾燥、重炭酸ナトリウム、青色色素を添加したノニオン界面活性剤(炭素数12~13の一级アルコールにエチレンオキサイド15モルを付加したもの)および水を、下記割合で連続ニーダー(栗本精工所、KRCニーダー-2型)に導入し、緻密で均一な捏和物を得た。

噴霧乾燥物	69.1kg/hr
重炭酸ナトリウム(粉体)	3.2kg/hr
ノニオン界面活性剤	3.4kg/hr
水	4.3kg/hr

ニーダーの排出口に、5mm<sup>φ</sup>の穴径を80個有した多孔板(厚さ10mm)を設置し、捏和物を約5mm<sup>φ</sup>×10mmの円筒状ペレットとした。このペレットは、均一な青色を呈しており、ノニオン界面活性剤と噴霧乾燥物、即ちアニオン界面活性剤とが均一に混合されていることが判る。

ニーダーのジャケットには5°Cの冷水を流し、捏和熱等の除去を図った。得られたペレットの温度は50°Cであった。

連続ニーダーを押出機(不二パウダル製; ベレッターダブルEXD-60型)に変更した以外は実施例1と同様にして行なった。押出造粒物の色は不均一で、破碎機の2段目以降に付着が生じて10分後に停止してしまった。採取された少量サンプルの性状を表-1に示した。

#### 実施例2

実施例1において、後記表-1に示したように破碎機の上部で運転した。

#### 実施例3

実施例1において破碎機を2段とし、1段目のスクリーン穴径を2.5mm<sup>φ</sup>、2段目を1.5mm<sup>φ</sup>として能力の上限で運転した。

#### 実施例4

実施例1において、ノニオン界面活性剤をC<sub>18-19</sub>2級アルコールにEOを平均9モル、POを平均5モル付加したものに変更し、かつ、アニオン/ノニオン界面活性剤比を表-1に示すように変更して、実施例2と同様にして高密度洗剤を製造した。

特開昭63-150392 (6)

### 比較例 2

実施例1において、破碎機として、スクリーン穴径1.5mm<sup>4</sup>のものを用い、能力の上限で破碎して運転した。

表萬例 5

実施例1において、粉砂助剤に平均粒径約30μmの炭酸ナトリウムを用い、能力の上限で運転した。

以上の結果を表-1に示した。

また、粒状洗剤の製品形状は実施例1～4がいずれも角が取れほぼ球形の形状であるのに対し、比較例2は偏平あるいは鉢状の粒子が多く存在し、粒度分布もプロードであった。

なお、溶解性は以下のようにして評価した。

### 溶解性

ビーカーに25℃の水1Lを入れ、この中に電導度測定用セルを挿入する。ついで、水中に各高燃密度洗剤組成物を0.83g添加し、低速スチーラーを用い250rpmの速度で攪拌して、添加した洗剤粒子の90%が溶解する時間を電導度変化

から測定して、溶解速度とした。ここで、電導度計としてはHORIBA CONDUCTIVE METER DS-8P型を用いた。

(以下參自)

卷-1

	実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5
噴 霧 乾 燥 組 物 成 分	アニオン界面活性剤	36	36	36	36	36	36
	炭酸塩	30	30	30	30	30	30
	ゼオライト	26	26	26	26	26	26
アニオン/ノニオン界面活性剤比		7.3/1	7.3/1	7.3/1	7.3/1	3.6/1	7.3/1
製 造 性	破砕能力 (kg/hr)	80	—	150	90	120	20
	運転状況	問題なし	付着発生 運転停止	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし
製 品 性 状	嵩密度 (g/cc)	0.81 (0.83)	0.81	0.80	0.82	0.75	0.78
	平均粒径 (μm)	730 (800)	750	750	760	700	750
	安息角 (°)	40 (60)	40	40	45	55	45
	60J pass (%)	8 (3)	5	8	4	15	7
	溶解速度 (秒)	65 (120)	70	70	65	65	70

## 手続補正書

昭和62年2月19日

特許庁長官 黒田明雄殿

### 1. 事件の表示

昭和61年特許願第298455号

以上

### 2. 発明の名称

高嵩密度洗剤組成物の製造方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(676)ライオン株式会社

代表者 小林 敦

### 4. 代理人

東京都千代田区神田小川町1-11

平岡

(8654)弁理士 日村文男

電話 東京 (293) 2719

### 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

### 6. 補正の内容

(1) 明細 第2頁6行に「……とされており、  
嵩密が」とあるのを、『……とされており、  
嵩密度が』に訂正する。